

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 81102147.6

⑤① Int. Cl.³: C 01 B 33/18

⑱ Anmeldetag: 21.03.81

③① Priorität: 26.07.80 DE 3028364

⑦① Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft,
Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.02.82
Patentblatt 82/5

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

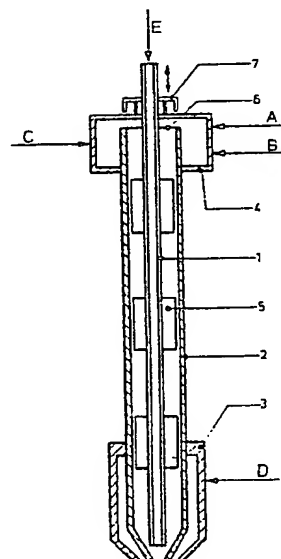
⑦② Erfinder: Schwarz, Rudolf, Dr., Taunusstrasse 2,
D-8755 Alzenau (DE)
Erfinder: Kleinschmit, Peter, Dr., Wildaustasse 19,
D-6450 Hanau 9 (DE)

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur pyrogenen Herstellung von Siliciumdioxid.

⑤⑦ Siliciumdioxid wird hergestellt, indem man in für die pyrogene Herstellung von Siliciumdioxid bekannten Brennvorrichtungen eine flüchtige Siliciumverbindung mit Luft, mit einem kohlenoxidhaltigen Gas und mit Wasserdampf vermischt und verbrennt.

Die Verbrennung des Gasgemisches kann mittels einer Brennvorrichtung erfolgen, die aus einer Lanze, einem Mantelrohr, einer Ringdüse, einer Mischkammer und Laminierungsrippen besteht, wobei die Mischkammer mit dem Mantelrohr über einen Durchtritt verbunden und die Ringdüse und die Mischkammer konzentrisch um das Mantelrohr, das Mantelrohr konzentrisch um die Lanze und die Lanze in einer Dichtung verschiebbar angeordnet sind.

Die Aufarbeitung des Siliciumdioxides erfolgt nach bekannten Methoden.



EP 0 044 903 A2

01

Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main 1

05

Verfahren und Vorrichtung zur pyrogenen Herstellung von Siliciumdioxid

10

Es ist bekannt, auf pyrogenem Wege Siliciumdioxid herzustellen, indem man Siliciumhalogenide in einer Flamme hydrolysiert, die durch Verbrennen von Wasserstoff oder
15 Methan in Gegenwart von Sauerstoff erzeugt wird (vgl. US-PS 3 086 851). Diese Brennstoffe weisen den Nachteil auf, daß sie relativ teuer und nicht immer verfügbar sind.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur pyrogenen Herstellung von Siliciumdioxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine oder mehrere flüchtige Siliciumverbindungen verdampft, mit Luft, mit Kohlenoxid haltigem Gas und Wasserdampf vermischt und dieses Gasgemisch
25 verbrennt.

Als flüchtige Siliciumverbindung kann man Chlorsilane (Siliciumhalogenide) und Organochlorsilane einsetzen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als flüchtige Siliciumverbindung Siliciumtetrachlorid eingesetzt werden.

Als Kohlenoxidhaltiges Gas kann man Kohlenmonoxid/Kohlen-
35 dioxid-Gemisch und/oder Abgas einer Verbrennung von Kohle gegebenenfalls in Mischung mit Stickstoff verwenden.

01

05 In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man reines Kohlenmonoxid als Energieträger zusammen mit einer für die Hydrolyse des Silans ausreichenden Menge an Wasserdampf verwenden.

10 Als Kohlenoxidhaltiges Gas kann weiterhin ein Gas verwendet werden, welches Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff enthält und einem Heizwert von mindestens 1000 Kcal/m³ aufweist.

15 In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann man als kohlenoxidhaltiges Gas das heiße Abgas aus einer unvollständigen Kohlenverbrennung verwenden.

20 Als kohlenoxidhaltiges Gas kann man weiterhin Generatorgas der Zusammensetzung 30 ± 5 Vol% Kohlenmonoxid, 5 ± 5 Vol % Kohlendioxid, 55 ± 5 Vol% Stickstoff und 10 ± 5 Vol% Wasserstoff verwenden.

25 Die Luft kann auf eine Temperatur von Raumtemperatur bis 250, vorzugsweise von 20°C bis 200°C vorgewärmt sein.

30 Der Wasserdampf kann auf eine Temperatur von 100 bis 600°C vorgewärmt sein. In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man die Ausgangsstoffe, insbesondere den Wasserdampf auf eine Temperatur erhitzen, die ausreicht, um die flüchtige Siliciumverbindung vollständig zu hydrolysieren.

35 Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß man feinstteiliges Siliciumoxid durch Hydrolyse bei Tempera-

01

turen über 500°C, vorzugsweise in Flammen herstellen
 05 kann, wenn man von einem praktisch wasserstofffreien
 Kohlenoxid haltigem Gas in Kombination mit einer für
 die Hydrolyse der Metallverbindungen ausreichenden Menge
 Wasserdampf ausgeht. Vorteilhafterweise verwendet man da-
 bei Kohlenmonoxid, dem man die Siliciumverbindung und eine
 10 für die Verbrennung des Kohlenmonoxids ausreichenden Menge
 Luft oder eines Sauerstoff enthaltenden Gases vor der Ver-
 brennung zumischt. Das Gasgemisch läßt man in einem Bren-
 ner abbrennen. Dem Kohlenmonoxid können auch mehr oder min-
 der große Anteile Kohlendioxid beigemischt sein, ohne daß
 15 der Reaktionsverlauf der Flammenhydrolyse dadurch beein-
 trächtigt wird. D.h. das Kohlenmonoxid kann z.B. unmittel-
 bar aus einer unvollständigen Kohlenverbrennung stammen.
 In diesem Falle enthält das Heizgas zusätzlich zu den An-
 teilen Kohlendioxid zum Teil noch beträchtliche Anteile
 20 Stickstoff, die von der Verbrennung der Kohle mit Luft,
 die fast 80 % Stickstoff enthält, herrühren. Der geringe
 Feuchtigkeitsgehalt der Kohle oder der Luft stört nicht,
 da bei geeigneten Verbrennungsbedingungen der Kohle dieser
 geringe Wasseranteil entweder unter der Bildung von Kohlen-
 25 monoxid und geringen Mengen Wasserstoff umgesetzt und mit
 den anderen Heizgasen der Flamme zugeführt wird oder an-
 dernfalls in dieser Form zu der Hydrolyse des Metallhalo-
 genides beiträgt. Als Brennvorrichtung kann man be-
 kannte Brennvorrichtungen verwenden, wie sie z.B. in der
 30 US-PS 3 086 851 beschrieben werden.
 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man
 mit einem Gas oder Gasgemisch, das aus Verbrennung von Kohle
 stammt und selbst kein Kohlenmonoxid oder ein anderes brenn-
 bares Gas mehr enthält, aber eine für eine Hydrolyse von Si-

35

01

05 liciumverbindungen ausreichende Temperaturen besitzt, in
Kombination mit einer für die Hydrolyse ausreichenden
Menge Wasserdampf ebenfalls Siliciumdioxid herstellen.
In diesem speziellen Falle ist es allerdings nicht mög-
lich, die heißen Gase, den Wasserdampf und die Silicium-
10 verbindung gleichzeitig außerhalb oder innerhalb eines
Brenners vorzumischen, da es dabei bereits zu einer Hydro-
lyse der Siliciumverbindung kommen würde. Sofern man die
Hydrolysereaktion in einem Brenner mit axialer Einführung
der Drittkomponente gemäß Figur 1 durchführt, kann man
eine der drei Komponenten erst an der Brenneraustritts-
15 öffnung oder unmittelbar davor den übrigen beiden zumi-
schen. Man kann dabei so vorgehen, daß man die heißen
Gase aus der Kohlenverbrennung in einer Vorkammer des
Brenners mit der verdampften Siliciumverbindung homogen
mischt und den Wasserdampf an der Brennermündung zuspist.
20 In einer vorteilhaften Ausführung kann man eine Vormischung
des Wasserdampfes mit den heißen Abgasen der Kohleverbren-
nung und die Einmischung der dampfförmigen Siliciumver-
bindung am Brennermundstück durchführen. Erfindungsgemäß
kann man das Gasgemisch in einer Brennervorrichtung zur
25 Herstellung von Siliciumdioxid verbrennen, die aus einer
Lanze (1), einem Mantelrohr (2), einer Ringdüse (3), einer
Mischkammer (4) und Lamminierungsrippen (5) besteht, wobei
die Mischkammer (4) mit dem Mantelrohr (2) über den Durch-
tritt (6) verbunden und die Ringdüse (3) konzentrisch um
30 das Mantelrohr (2), die Mischkammer (4) konzentrisch um
das Mantelrohr (2), das Mantelrohr (2) konzentrisch um
die Lanze (1) und die Lanze (1) in der Dichtung (7) ver-
schiebbar angeordnet sind.

35

01

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Brenner-
 05 vorrichtung zur Herstellung von Siliciumdioxid, welches
 dadurch gekennzeichnet ist, daß sie aus einer Lanze (1),
 einem Mantelrohr (2), einer Ringdüse (3), einer Misch-
 kammer (4) und Lamminierungsrippen (5) besteht, wobei die
 Mischkammer (4) mit dem Mantelrohr (2) über den Durchtritt
 10 (6) verbunden und die Ringdüse (3) konzentrisch um das Man-
 telrohr (2), die Mischkammer (4) konzentrisch um das Mantel-
 rohr (2), das Mantelrohr (2) konzentrisch um die Lanze (1)
 und die Lanze (1) in der Dichtung (7) verschiebbar ange-
 ordnet sind.

15 Die erfindungsgemäße Brennervorrichtung ist in der Figur 1
 schematisch dargestellt. Gemäß der Figur 1 bezeichnen die
 Buchstaben A,B,C,D und E die verschiedenen Gaseinlasse.

20 Weiterhin kann man eine Reaktionskammer verwenden, in die
 alle Reaktionskomponenten getrennt eingeführt werden und
 die einen gemeinsamen Ausgang für das gebildete Silicium-
 dioxid, den Halogenwasserstoff, den Wasserdampfüberschuss
 und gegebenenfalls Stickstoff hat. Die getrennten Zuführun-
 25 gen können konzentrisch, z.B. als Ringspalte, ausgeführt
 sein. Die Reaktionsprodukte werden auf bekannte Weise auf
 Temperatur unter 300°C abgekühlt. Dann wird in Filtern be-
 kannter Bauart das Siliciumdioxid von den übrigen Reaktions-
 gasen, im wesentlichen Halogenwasserstoff, Kohlendioxid,
 Stickstoff und überschüssiger Wasserdampf, abgetrennt und
 30 das Siliciumdioxid, gegebenenfalls durch eine Wasserdampf-
 behandlung bei erhöhter Temperatur zur Entfernung von an-
 haftendem Halogenwasserstoff in einer Apparatur gemäß
 DE-PS 11 63 784 behandelt.

35

01

- 6 -

05

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß es dort anwendbar ist, wo Industrieabgase in großen Mengen zur Verfügung stehen. Auf die Verwendung des teuren Wasserstoffes kann dann verzichtet werden.

10

Beispiel 1

15

2,33 Liter Siliciumtetrachlorid werden pro Stunde verdampft und mit $3,37 \text{ m}^3/\text{h}$ Luft verdünnt. Diese Mischung wird in die Vorkammer des bekannten Brenners eingeblasen und dort mit $1,21 \text{ m}^3/\text{h}$ CO und 1 kg/h Wasserdampf von ca. 150°C vermischt. Die 4-Komponenten-Mischung strömt aus der Brennermündung mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 m/sec. aus und brennt dort als Flamme ab.

20

Die Flamme wird in ein Kühlsystem geleitet. Dort werden die Reaktionsprodukte bis auf eine Temperatur von ca. 150° abgekühlt. Die erhaltene Kieselsäure ($1,2 \text{ kg/h}$) wird bei dieser Temperatur von den HCl/H₂O-haltigen Abgasen getrennt und durch Nachbehandlung mit Wasserdampf bei 600°C von anhaftenden Chlorwasserstoff befreit. Die spezifische Oberfläche der Kieselsäure beträgt $288 \text{ m}^2/\text{g}$.

25

30

Beispiel 2

35

$3,82 \text{ Liter}$ Siliciumtetrachlorid werden pro Stunde verdampft und mit $5,52 \text{ m}^3/\text{h}$ Luft verdünnt. Die Mischung wird gemäß Beispiel 1 in den bekannten Brenner geleitet und dort mit $1,98 \text{ m}^3/\text{h}$ Kohlenmonoxid und $1,54 \text{ kg/h}$ Wasserdampf ver-

01

05 mischt. Die Ausströmgeschwindigkeit der Gasmischung aus
der Brennermündung beträgt ca. 16 m/sec. Nach der Zündung
dieses Gemisches brennt die Flamme in das Kühlsystem. Nach
der Abkühlung der Reaktionsprodukte können 1,95 kg/h einer
pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 257 m²/g
10 abgetrennt werden.

Beispiel 3

15 2,33 Liter Siliciumtetrachlorid werden pro Stunde verdampft
mit 2,76 m³ Luft, die auf 180°C erhitzt ist, verdünnt und
in die Mischkammer des bekannten Brenners, eingeleitet.
Zusätzlich werden in die Mischkammer 1 kg Dampf von 150°C
und ein brennbares Gasgemisch, bestehend aus 0,97 m³ Kohlen-
monoxid, 0,24 m³ Kohlendioxid und 0,5 m³ Stickstoff, einge-
20 leitet. Die Temperatur dieses brennbaren Gasgemisches be-
trägt 210°C. Die Ausströmgeschwindigkeit aus der Brenner-
mündung beträgt 12 m/sec. Die an der Brennermündung abbren-
nende Reaktionsmischung wird in das Kühlsystem eingeleitet
und gemäß Beispiel 1 weiterbehandelt. Es werden 1,2 kg/h
25 pyrogenes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche nach BET
von 240 m²/g erhalten.

30 Beispiel 4

In die Mischkammer eines Brenners, wie er in Figur 1 ge-
zeigt ist, werden über Gaseinlaß A 0,34 Nm³/h Luft von
500°C und über Gaseinlaß B ein heißes Abgas einer Tempe-
ratur von 1.420°C, bestehend aus 1,21 Nm³/h CO₂ und 2,42
35

- 05 $\text{Nm}^3/\text{h N}_2$ eingeleitet. Durch Gaseinlaß C. werden 1 kg/h Wasserdampf, der mit üblichen Mitteln auf 500°C erhitzt ist, eingeblasen. Nach der Brennermündung wird in die Achse des heißen, aus dem Brenner (Einlaß E) ausströmenden Gas-Dampfgemisches Siliciumtetrachloriddampf eingeblasen, 10 den man durch Verdampfen von $2,33 \text{ Liter SiCl}_4/\text{h}$ in einem getrennten Verdampfer und durch Überhützen auf 200°C erhalten hat. Der Abstand der Brennermündung von der Öffnung des Kühlsystems, in welche die Reaktionsprodukte zusammen mit $3,2 \text{ m}^3$ kalter Luft eingesaugt werden, beträgt ca. 25 cm. 15 Die weitere Behandlung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Es werden durch Abtrennung von den Reaktionsgasen $1,2 \text{ kg}$ feinteilige Kieselsäure einer BET-Oberfläche von $160 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten.

20 Beispiel 5

- Sämtliche Reaktionskomponenten des Beispiels 5, der überhitzte Wasserdampf, die vorerhitzte Luft, der Siliciumtetrachloriddampf und die heißen Abgase, bestehend aus 25 Kohlendioxid und Stickstoff werden getrennt tangential in eine Reaktionskammer eingeführt (Figur 2 und Figur 3). Die Gase bzw. Dämpfe werden nach der Vermischung und Reaktion in einem geeigneten Abstand von dem Reaktionsort durch Einblasen von $5 \text{ m}^3/\text{h}$ Kaltluft bei D teilweise abgekühlt. 30 Die aus der Reaktionskammer austretenden vorgekühlten Reaktionsgase werden nach Überführung in ein Kühlsystem, wie unter Beispiel 1 beschrieben, weiterbehandelt. Die durch Abtrennung erhaltene Kieselsäure besitzt eine Oberfläche nach BET von $185 \text{ m}^2/\text{g}$.

01

- 1 -

05

Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main 1

10

Verfahren und Vorrichtung zur pyrogenen Herstellung
von Siliciumdioxid

Patentansprüche

15

1. Verfahren zur pyrogenen Herstellung von Siliciumdioxid,
dadurch gekennzeichnet daß man eine oder mehrere flüch-
tige Siliciumverbindungen verdampft, mit Luft, Kohlen-
oxid haltigem Gas und Wasserdampf vermischt und dieses
Gasgemisch verbrennt.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man reines Kohlenmonoxid als Energieträger zusammen
mit einer für die Hydrolyse des Silans ausreichenden
Mengen an Wasserdampf verwendet.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Kohlenoxid-haltiges Gas ein Gas enthaltend
Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff mit einem
Heizwert von mindestens 1000 Kcal/m³ verwendet.

30

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Kohlenoxid-haltiges Gas das heiße Abgas aus
einer unvollständigen Kohlenverbrennung verwendet.

35

01

05

10

15

20

25

30 -

35

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Kohlenoxidhaltiges Gas Generatorgas
der Zusammensetzung 30 ± 5 Vol% Kohlenmonoxid, $5 \pm$
 5 Vol% Kohlendioxid, 55 ± 5 Vol% Stickstoff und $10 \pm$
 5 Vol% Wasserstoff verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Ausgangsstoffe, insbesondere den Was-
serdampf, auf eine Temperatur vorerhitzt, die aus-
reicht, um die flüchtige Siliciumverbindung voll-
ständig zu hydrolysieren.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man das Gasgemisch in einer Brennvorrichtung verbrennt,
die aus einer Lanze (1), einem Mantelrohr (2), einer
Ringdüse (3), einer Mischkammer (4) und Lamminierungsrip-
pen (5) besteht, wobei die Mischkammer (4) mit dem Man-
telrohr (2) über den Durchtritt (6) verbunden und die
Ringdüse (3) konzentrisch um das Mantelrohr (2), die Misch-
kammer (4) konzentrisch um das Mantelrohr (2), das Mantel-
rohr (2) konzentrisch um die Lanze (1) und die Lanze (1)
in der Dichtung (7) verschiebbar angeordnet sind.
8. Brennvorrichtung zur Herstellung von Siliciumdioxid,
dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Lanze (1),
einem Mantelrohr (2), einer Ringdüse (3), einer Misch-
kammer (4) und Lamminierungsrippen (5) besteht, wobei
die Mischkammer (4) mit dem Mantelrohr (2) über den
Durchtritt (6) verbunden und die Ringdüse (3) konzen-
trisch um das Mantelrohr (2), die Mischkammer (4) kon-
zentrisch um das Mantelrohr (2), das Mantelrohr (2) kon-
zentrisch um die Lanze (1) und die Lanze (1) in der Dich-
tung (7) verschiebbar angeordnet sind.

0044903

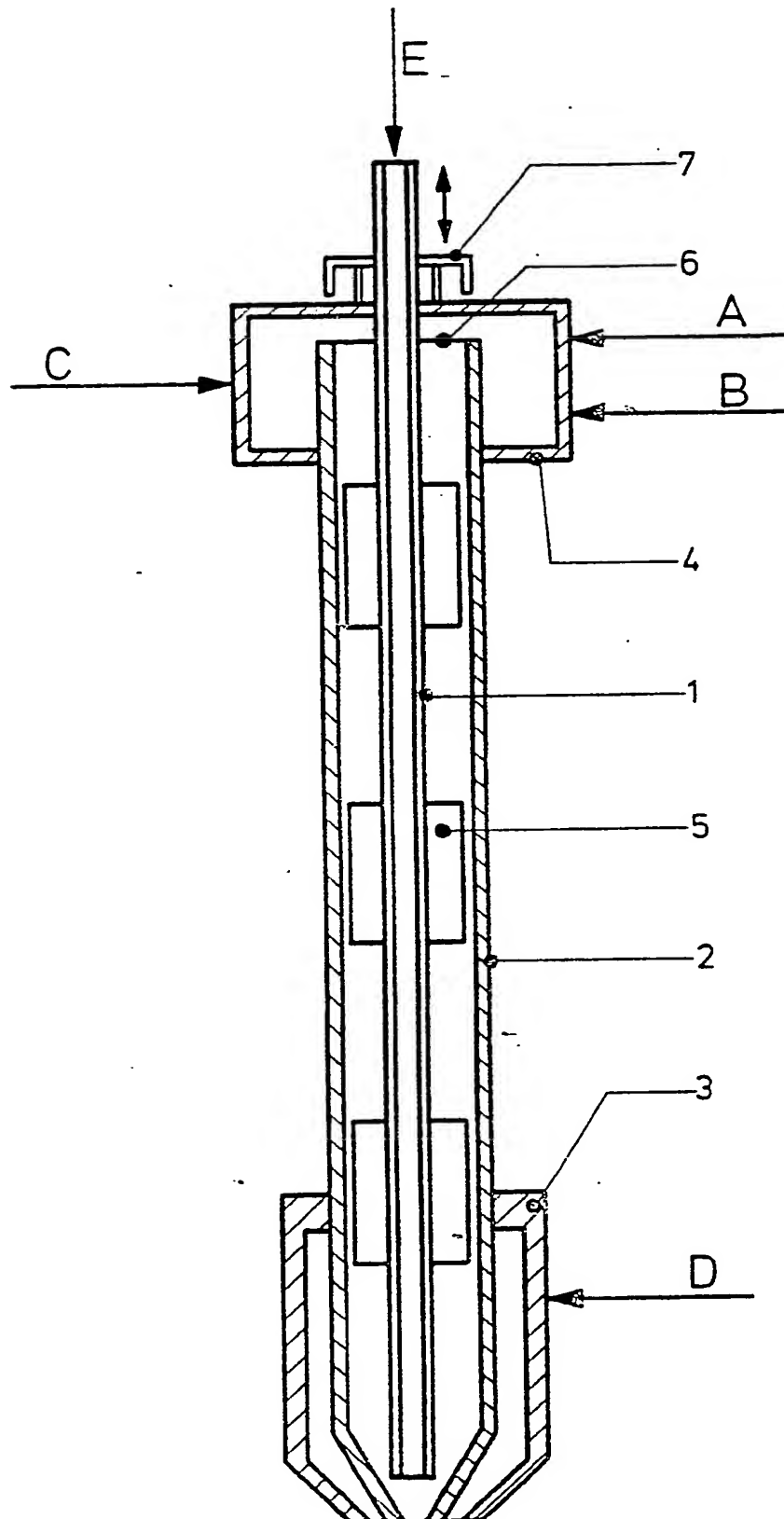
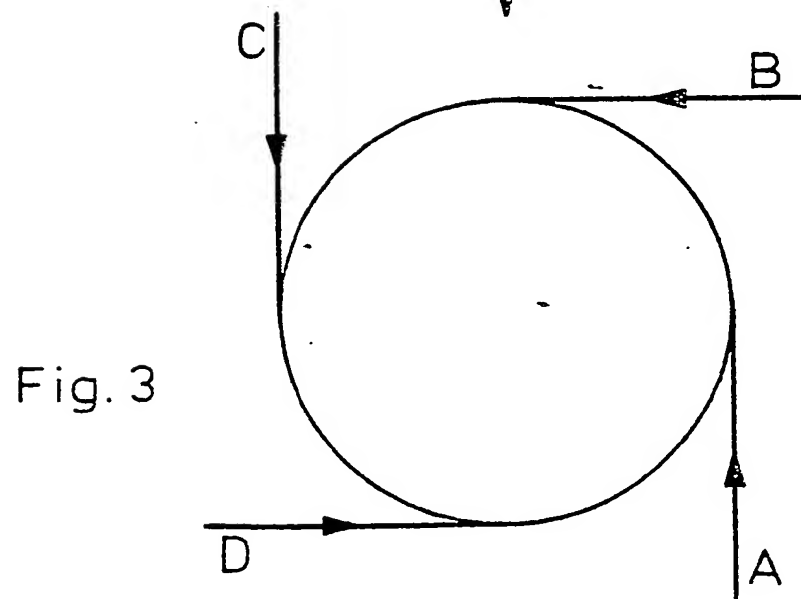
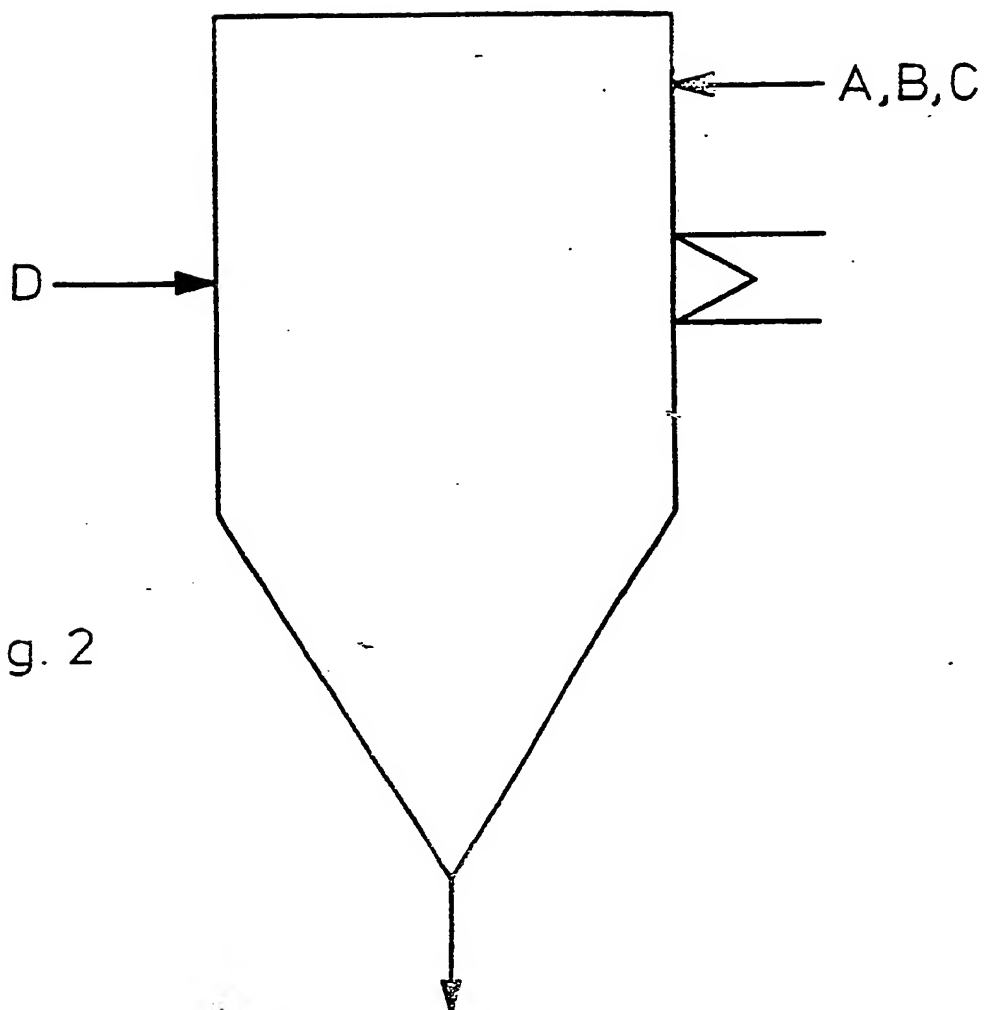


Fig.1



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 044 903
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81102147.6

(51) Int. Cl.³: C 01 B 33/18

(22) Anmeldetag: 21.03.81

(30) Priorität: 26.07.80 DE 3028364

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.02.82 Patentblatt 82/5(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 16.06.82(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)(72) Erfinder: Schwarz, Rudolf, Dr.
Taunusstrasse 2
D-8755 Alzenau(DE)(72) Erfinder: Kleinschmit, Peter, Dr.
Wildaustasse 19
D-6450 Hanau 9(DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur pyrogenen Herstellung von Siliciumdioxid.

(57) Siliciumdioxid wird hergestellt, indem man in für die pyrogene Herstellung von Siliciumdioxid bekannten Brennvorrichtungen eine flüchtige Siliciumverbindung mit Luft, mit einem Kohlenoxid haltigen Gas und mit Wasserdampf vermischt und verbrennt.

Die Verbrennung des Gasgemisches kann mittels einer Brennvorrichtung erfolgen, die aus einer Lanze (1), einem Mantelrohr (2), einer Ringdüse (3), einer Mischkammer (4) und Lamminierungsrippen (5) besteht, wobei die Mischkammer (4) mit dem Mantelrohr (2) über einen Durchtritt (6) verbunden und die Ringdüse (3) und die Mischkammer (4) konzentrisch um das Mantelrohr (2), das Mantelrohr (2) konzentrisch um die Lanze (1) und die Lanze (1) in einer Dichtung (7) verschiebbar angeordnet sind.

Die Aufarbeitung des Siliciumdioxides erfolgt nach bekannten Methoden.

EP 0 044 903 A3

/...

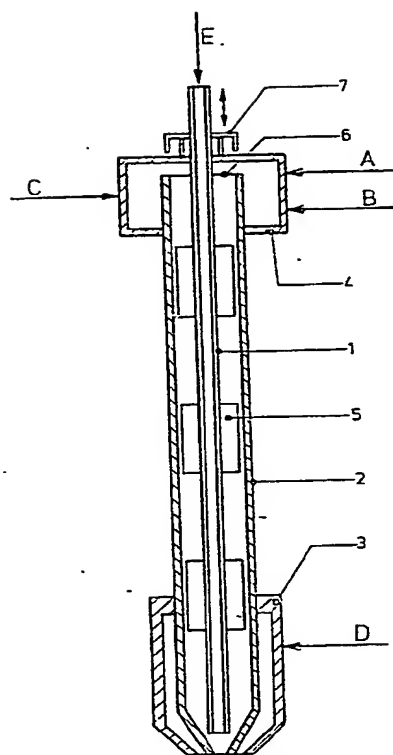


Fig.1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0044903

Nummer der Anmeldung

FR 81 10 2147

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>FR - A - 2 098 145</u> (CITIES SERVICE CO.) * Patentansprüche 1,3,4,5 und 8; Figur 1; Seite 4, Zeile 34 - Seite 5, Zeile 2 * & DE - A - 2 132 429 & US - A - 3 660 025 --	1,2	C 01 B 33/18
X	<u>FR - A - 1 152 554</u> (G.L. FLEMMERT) * Zusammenfassung a,d,e,h,l,g; Beispiel VIII * * Beispiel IX * & DE - B - 1 028 099 & US - A - 2 819 151 --	1,2,6 3,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 01 B 33 C 01 B 13 C 01 G 1
D/A	<u>US - A - 3 086 851</u> (E. WAGNER) -----		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A. technologischer Hintergrund O nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E älteres Patentdokument das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		12.03.1982	BREBION

THIS PAGE BLANK (USPTO)